UEBER

MONOXYANTHRACHINON

UND

EINIGE SEINER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

SIGISMUND EDWARD SIMON,
AUS NEWARK, NEW JERSEY.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0158

Seinen theuern Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Von allen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensirten Benzolkernen, die uns die Forschung erschlossen, ist kaum einer so fruchtbringend für Wissenschaft und Technik gewesen wie das Anthracen. Im Jahre 1832 von Dumas und Laurent[1]) entdeckt, 1866 von Limpricht[2]) synthetisch dargestellt, beansprucht das Anthracen als Stammsubstanz einer Fülle der interessantesten Derivate einen hervorragenden Platz in der Chemie. Zuerst fast eine Seltenheit, ist es seit der epochemachenden Entdeckung des künstlichen Alizarins[3]) und dem damit verbundenen Aufschwung der Theerindustrie dem Chemiker in beliebiger Menge zugänglich geworden, und wesentlich diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass sich in so verhältnissmässig kurzer Zeit das Anthracen mit seinen Abkömmlingen den bestdurchforschten Kapiteln der organischen Chemie würdig anreihen durfte. Unter der grossen Anzahl dieser Abkömmlinge war es die Klasse der Oxyanthrachinone und der in genetischer Beziehung zu ihnen stehenden Körper, welche

[1]) Ann. chem. et phys. [3] 50, 187.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 139, 208.

[3]) Graebe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 257.

zuerst das allgemeine Interesse auf sich lenkten. Da sie meist als Nebenprodukte der Darstellung des künstlichen Alizarins erhalten werden und zu auffallenden Erscheinungen Anlass geben, war es schon in technischer Hinsicht geboten, sich baldmöglichst mit ihnen vertraut zu machen, und so kam es, dass man zu der Erkenntniss der mannigfachen und eigenthümlichen Isomerieverhältnisse, welche hier vorlagen, gelangte. Von den Oxyanthrachinonen kennt man gegenwärtig nicht weniger als neunzehn und zwar sind es: die beiden der Theorie nach möglichen Monoxyanthrachinone, neun von den zehn vorausgesehenen Dioxyanthrachinonen, vier von den vierzehn Trioxyanthrachinonen, drei von den zwei und zwanzig Tetraoxyanthrachinonen und eins von den zehn Hexaoxyanthrachinonen.

Die mit ihnen mehr oder minder verwandten unmittelbaren Anthracenderivate erscheinen in weit grösserer Zahl; wir kennen Anthracen- und Anthrachinon-Sulfonsäuren, Halogensubstitutions- und Additions-Produkte, höhere Homologen und Carbonsäuren und ganze Gruppen von Reduktionsprodukten, die sich von jenen herleiten. Bei dem Studium des Anthracens hat man Gelegenheit gehabt, Reaktionen, welche bisher blos in speciellen Gebieten der organischen Chemie zur Anwendung gelangten, zu verallgemeinern. Umsomehr muss es beim Aufführen dieser grossen Anzahl von Verbindungen befremden, dass unter ihnen eine so einfache und wichtige wie das Nitroanthracen unvertreten ist. An Versuchen[1]) hat es in dieser

[1]) Bolley und Tuchschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. III, 812; IV, 61. Phipson, Chem. News 27,97. Compt. rend. 76, 574, E. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 202. Liebermann und Lindemann, Ebendaselbst XIII, 1585.

Richtung zwar nicht gefehlt, doch haben keine derselben ihren Zweck erreicht, und nur auf Umwegen ist es in neuester Zeit [1]) gelungen, ein Amidoderivat des Anthracens zu erhalten.

Für eine Anzahl Oxyanthrachinone hingegen sind Nitroverbindungen bereits bekannt, so für das Alizarin[2]), Xanthopurpurin[3]), Chrysazin[4]) und Anthrarufin[5]) — für die Anthraflavinsäure[6]), Isoanthraflavinsäure[7]) und das Flavopurpurin[8]).

In der Hoffnung, etwas zur näheren Charakterisirung dieser Körperklasse beitragen zu können, schien es mir wünschenswerth die Nitrirung an der einfachsten Verbindung der Reihe, dem Monoxyanthrachinon, zu untersuchen.

---

[1]) Roemer, Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 223;
Liebermann und Bollert, Ebendaselbst, 226.

[2]) W. H. Perkin, Ber. deutsch. chem. Ges. VIII, 780; Rosenstiehl, Ebendaselbst IX, 1036, 1132; Caro, Ebendaselbst X, 1760; Schunk und Roemer, Ebendaselbst XII, 583.

[3]) Plath, Ebendaselbst IX, 1204.

[4]) Liebermann und Giesel, Ebendaselbst VIII, 1648.

[5]) Dieselben, Ebendaselbst XII, 188.

[6]) Schunk und Roemer, Lit. Philos. Soc. Manchester, [3] VI, 41.

[7]) Roemer und Schwarzer, Ber. deutsch. chem Ges. XV, 1045.

[8]) H. Mastbaum, Inaug.-Dissert. Berlin, 1882.

Das Monoxyanthrachinon ist eins jener Eingangs erwähnten Nebenprodukte der Alizarinfabrikation und wurde zuerst von Glaser und Caro beobachtet. Von Graebe und Liebermann, die es eingehender untersuchten [1]), wurde festgestellt, dass es ein monohydroxylirtes Anthrachinon sei und als Zwischenprodukt beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfonsäure mit Kalihydrat entstehe [2]). Bald darauf entdeckte auch Schunk [3]) in einem Alizarin Perkin's einen Begleiter, dessen Eigenschaften bis auf geringe Abweichungen mit denen des Monoxyanthrachinons übereinstimmten, dem er jedoch den Namen Anthraflavinsäure und die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ gab. Diese Formel, die höchst unwahrscheinlich war, weil sie in keiner Beziehung zum Anthracen, Anthrachinon und Alizarin stand, wurde von Graebe und Liebermann beanstandet [4]) und der Körper Schunk's als Monoxyanthrachinon angesprochen. Perkin [5]) zeigte die Unrich-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. IV, 108; Ann. Chem. Pharm. 160, 141; daselbst 183, 151.

[2]) Gleichzeitig wiesen sie auf die Möglichkeit hin, dass sich unter geeigneten Bedingungen dasselbe auch aus der Anthrachinondisulfonsäure bilden könne; da diese durch die Einwirkung des Alkalis in geringer Menge neben Alizarin Anthrachinon liefert, so könne in Folge einer ähnlichen Reaktion aus der Anthrachinondisulfonsäure auch Anthrachinonmonosulfonsäure entstehen, welche dann in Monoxyanthrachinon überginge.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. IV, 359.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 160, 143.

[5]) Zeitschr. f. Chemie 1871, 583; Chem. Soc. Journ. [2] 9, 1109.

tigkeit letzterer Annahme, indem er unter gleichzeitiger Berichtigung der irrthümlichen Formel Schunk's nachwies, dass die Anthraflavinsäure wirklich eine neue Verbindung und mit dem Alizarin isomer sei. Später wiesen Schunk und Roemer[1]) nach, dass sie ebenso wie das Monoxyanthrachinon Zwischenprodukt der Kalischmelze sei und ihren Ursprung in der von Caro aufgefundenen Anthrachinon-α-disulfonsäure habe.

Eine weitere Bildung des Monoxyanthrachinons lehrten Graebe und Liebermann beim Schmelzen des Monobromanthrachinons[2]) mit Kalihydrat kennen. Sie liessen die Reaktion bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen, da sonst, wie sie fanden, sich Alizarin bildet.

Synthetisch ist das Monoxyanthrachinon zuerst von Baeyer und Caro[3]) erhalten worden, welche es durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Phenol und concentrirter Schwefelsäure gewannen und dabei gleichzeitig das Isomere desselben, das Erythrooxyanthrachinon, auffanden. Es bildet sich hierbei zuerst Phenolphtaleïn, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure sich in Phtalsäure und eine Phenolsulfonsäure zu trennen scheint; beide Körper treten dann bei höherer Temperatur allmälig zu Oxyanthrachinon zusammen, indem die Sulfongruppe durch die Phtalsäure verdrängt wird. Den Verlauf des Vorganges drücken sie durch folgende Gleichungen aus:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. IX, 678.

[2]) Erhalten durch Oxydation von Tribromanthracen. (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 290.) — Das von v. Pechmann aus der Orthobrombenzoylbenzoësäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellte Monobromanthrachinon ist isomer hiermit; es liefert in der Kalischmelze Erythrooxyanthrachinon. (Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 2127.)

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 968.

$C_8H_4O_3 + 2[C_6H_6O] = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$
$C_{20}H_{14}O_4 + 4[SO_4H_2] = C_8H_4O_3 + 2[C_6H_6S_2O_7] + 3[H_2O].$
$C_8H_4O_3 + C_6H_6S_2O_7 + H_2O = C_{14}H_8O_3 + 2[SO_4H_2].$

In dem verschiedenen Verhalten der beiden isomeren Oxyanthrachinone gegen verdünntes Ammoniak und Barytwasser bot sich ein Mittel zu ihrer Trennung dar: allein es scheinen noch Nebenprodukte vorhanden zu sein [1]), welche die Reindarstellung der einzelnen Körper erschweren, wesshalb auch die von Baeyer und Caro angeführten Schmelzpunkte sich später als falsch erweisen mussten.

So wie Phenol lieferte ihnen auch Anisol, Salicylsäure und selbst Anissäure Oxyanthrachinon, während aus Hydrochinon und Brenzkatechin sich Chinizarin respektive Alizarin bildeten.

Durch diese Synthesen war ein vollkommener Einblick in die Struktur der so gebildeten Oxyanthrachinone gewonnen, und die von Graebe und Liebermann für das Monoxyanthrachinon aufgestellte Constitution bestätigt worden.

Bald darauf fanden Liebermann und Troschke [2]) das Monoxyanthrachinon als Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung des sogenannten α-Alizarinamids (α-Amidooxyanthrachinon), während Claus und Willgerodt [3]) es aus Alizarinpasten isolirten.

Aus dem Alizarin selber erhielten es Liebermann und Fischer [4]) durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Zinnchlorür, allerdings nur in minimalen Mengen.

Erwähne ich schliesslich noch die Darstellung aus dem Acetylanthrol durch Oxydation desselben mit nach-

[1]) v. Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 2127; Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 212, 22.

[2]) Ber. deutsch chem. Ges. VIII, 379.

[3]) Ebendaselbst, 531.

[4]) Ebendaselbst IX, 976.

folgender Verseifung[1]), sowie aus dem *m*-Amidoanthrachinon v. Perger's durch Behandeln mit salpetriger Säure[2]), so sind hiermit alle bisher bekannten Darstellungsweisen des Monoxyanthrachinons erschöpft[3]).

Das Monoxyanthrachinon in grösseren Mengen zu erhalten, gelingt jedoch bei keiner der geschilderten Methoden. Für die von mir in Aussicht genommene Untersuchung aber war ein reichliches Ausgangsmaterial wesentliche Bedingung. Es galt daher vor Allem eine Methode auszubilden, welche die Darstellung in grösserem Massstabe ermöglichte. Hierzu schien mir ein eingehenderes Studium des Verhaltens der so leicht zugänglichen Anthrachinonmonosulfonsäure in der Kalischmelze sehr geeignet, zumal Graebe und Liebermann, wie schon oben erwähnt, gezeigt hatten, dass sich hierbei Monoxyanthrachinon als Zwischenprodukt bilde. Da ich mich zunächst etwas näher mit dem von Graebe und Liebermann dabei eingeschlagenen Verfahren zu beschäftigen hatte, so sei es mir gestattet, ihre darauf bezügliche Mittheilung hier wörtlich anzuführen:

---

[1]) Liebermann und Hoermann, Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 189, 589.

[2]) Ebendaselbst XII, 1569.

[3]) Die Angaben von Böttger und Petersen (Ann. Chem. Pharm. 166, 151), welche aus einem von ihnen als Nitroanthrachinon beschriebenen Körper Monoxyanthrachinon erhalten haben wollen, können hier nicht in Betracht kommen. Es ist nach Roemer (Ber. deutsch. chem. Ges. XVI, 364) unmöglich ihr Nitroanthrachinon durch Reduktion in das so wohl charakterisirte Amidoanthrachinon v. Perger's überzuführen. Hingegen hat Roemer aus dem von ihm aufgefundenen Nitroanthrachinon das einzige Isomere des Amidoanthrachinons dargestellt und daraus Erythrooxyanthrachinon erhalten. (Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 1786.) Das Nitroanthrachinon nach dem von Böttger und Petersen angegebenen Verfahren darzustellen gelang weder v. Perger (Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 1570), Claus und Hertel (Ebendaselbst XIV, 978), noch Roemer (l. c.).

„Erhitzt man das Kalium- oder Natriumsalz der Anthrachinonmonosulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron und etwas Wasser, so geht die Anfangs rothe Farbe nach und nach in eine violette über. Die wässerige Lösung besitzt, wenn man hinreichend hoch und lang erhitzt hat, die charakteristische Farbe des alizarinsauren Kalis und Säuren fällen aus derselben Alizarin.“

„Erwärmt man nicht so hoch und wendet man wenig Kalihydrat an oder setzt man indifferente Salze zu, so erhält man eine mehr rothe als violette Lösung, aus welcher Säuren das unten beschriebene Oxyanthrachinon ausscheiden. Es lässt sich bei einiger Vorsicht beobachten, dass beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure zwei Reaktionen sich folgen. Zuerst entsteht die dieser Sulfosäure entsprechende Hydroxylverbindung, das Monoxyanthrachinon, und dieses liefert erst durch die oxydirende Einwirkung von Kalihydrat das Bioxyanthrachinon (Alizarin). Scharf lassen sich aber beide Reaktionen nicht auseinander halten.“

Indem ich nun nach diesen Angaben verfuhr, war es mir nach einiger Uebung gelungen, Monoxyanthrachinon bis zu zwanzig Procent der theoretischen Ausbeute zu gewinnen; allein der Umstand, dass man in den zum Schmelzen dienenden Silberschaalen weder die Temperatur noch die Concentration der Lösungen völlig in der Gewalt hat, machte es unmöglich, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen sich möglichst viel Monoxyanthrachinon neben möglichst wenig Alizarin bilden würde. Letzteres erreichte ich erst, als ich von der Benutzung der Silberschaalen Abstand nahm und den ganzen Process durch Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren sich vollziehen liess. Durch eine grosse Reihe von Versuchen wurde das günstigste Verhältniss zwischen Sulfonsäure und Alkali, Temperatur und Zeitdauer ermittelt.

Da jedoch die Glasröhren hierbei derart angegriffen wurden, dass die Meisten sprangen, musste schliesslich ein Metalldigestor zu Hülfe genommen werden. So ergab sich denn folgendes Verfahren zur:

Darstellung des Monoxyanthrachinons.

Käufliches anthrachinonmonosulfonsaures Natron wird im Metalldigestor mit der fünffachen Menge 20procentiger Natronlauge 5 bis 6 Stunden auf 160 bis 165° C. erhitzt. Die kirschrothe Schmelze bildet nach dem Erkalten einen consistenten Brei, und muss mit Wasser herausgelöst werden. Nach weiterem Verdünnen mit Wasser wird bis zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Der entstehende bräunlichgelbe Niederschlag ist sehr gelatinös und filtrirt äusserst schlecht; es empfiehlt sich desshalb, ihn über ausgespanntem Nessel zu koliren. Zur Trennung vom gebildeten Alizarin wird der gut ausgewaschene Niederschlag mit kochendem Barytwasser[1]) behandelt und die blutrothe Lösung nach dem Erkalten filtrirt. Durch Fällen mit Säure erhält man alsdann einen hellcitronengelben gelatinösen Niederschlag. Derselbe wird von Neuem der Behandlung mit Barytwasser unterworfen, mit Salzsäure gefällt und zwei mal aus Alkohol umkrystallisirt: er erscheint dann in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 302° C. schmelzen.

Die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen etwa 44% der theoretischen und ist als günstige zu bezeichnen,

[1]) Schon von Willgerodt (Inaug.-Dissert. Freiburg 1875) wurde die bekannte, auf der Löslichkeit des Kalksalzes des Monoxyanthrachinons beruhende Methode mit Erfolg in Anwendung gebracht.

da ein Theil der Sulfonsäure unverschmolzen bleiben muss, wenn die Alizarinbildung nicht die Oberhand gewinnen soll[1]). Durch eine grössere Zahl aufeinander folgender Operationen gewann ich ungefähr 200 gr. reinen Monoxyanthrachinons.

Die Reinheit bestätigte die Analyse:

0,2221 gr. Substanz gaben 0,6090 gr. CO_2, entsprechend 0,1661 gr. C, und 0,0774 gr. H_2O, entsprechend 0,0086 gr. H.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$:	Gefunden:
C 75,00%	74,78
H 3,57 —.	3,87.

[1]) Die Sulfonsäure findet sich in dem Filtrate der gefällten Schmelzen und kann daraus wiedergewonnen werden.

I. Nitroderivate des Monoxyanthrachinons.

Die Nitrirung des Monoxyanthrachinons bietet keine Schwierigkeiten. Sie lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen, und führt in den von mir beobachteten Fällen stets zu demselben Produkt, dem

Dinitrooxyanthrachinon.

Zuerst bediente ich mich der rauchenden Salpetersäure. — Monoxyanthrachinon wurde zu je 10 gr. in sein fünfzehnfaches Gewicht rauchender Salpetersäure vom Sp. G. 1,52 eingetragen. Es löst sich anfangs nur träge; man erwärmt daher auf 60 bis 70° C., wo rasche Lösung unter starker Gasentwicklung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Nitroproduktes in Gestalt hellgelber, oft mehrere Centimeter langer Nadeln aus, die über einer Glaskugel abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Mutterlaugen werden unter Abkühlung in Wasser eingetragen, die sich abscheidenden Flocken filtrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die aus den Mutterlaugen stammende Substanz wird beim Umkrystallisiren in denselben Nadeln wie das freiwillig aus der Salpetersäure krystalli-

sirte Produkt erhalten, mit dem sie sich im Schmelzpunkt und in den übrigen Eigenschaften auch identisch erweist.

Bisweilen tritt die Verbindung in den der Chrysamminsäure eigenthümlichen, stark lichtbrechenden Krystallen, bisweilen in seidenartig glänzenden, bald matt werdenden Nadeln auf. Doch gehen diese Formen beim Umkrystallisiren stets in einander über. Die Verbindung ist daher als einheitlich zu betrachten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 268—270° C.

Beim allmäligen Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen verpufft sie.

Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes wurde die bei 125° C. getrocknete Substanz mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und bei vorgelegter Kupferspirale im Bajonettrohr unter Anwendung eines Sauerstoffstromes verbrannt.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode mit Hülfe des Eudiometers von Schiff ausgeführt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_6N_2O_7$.

I. 0,2445 gr. Substanz gaben 0,4799 gr. CO_2, entsprechend 0,1309 gr. C, und 0,0533 gr. H_2O, entsprechend 0,0059 gr. H.

II. 0,2438 gr. Substanz gaben 18,5 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 749 mm., entsprechend 21,369 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2OHO_2$:	Gefunden:
C 53,50%	53,51
H 1,91 „	2,42
N 8,91 „.	8,76.

Der Körper ist demnach ein Dinitrooxyanthrachinon.

Das Dinitrooxyanthrachinon ist in kaltem Wasser

schwer, in heissem Wasser leichter löslich; die Lösung ist gelb oder rothgelb, je nach der Concentration.

In Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich.

Von Alkalien und Ammoniak wird das Dinitrooxyanthrachinon mit gelbrother Farbe gelöst.

In Anilin löst es sich beim Erwärmen mit braunrother Farbe: auf Zusatz von Salzsäure fällt aus dieser Lösung ein flockiger Niederschlag, der an der Luft rasch röthlich bis fliederfarben wird, und nach dem Auswaschen und Trocknen eine goldgelbe Masse darstellt, welche sich leicht in Benzol und Alkohol mit rosa Farbe löst, und daraus krystallinisch erhalten werden kann.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dinitrooxyanthrachinon in der Kälte mit rothgelber, beim Erwärmen mit braunrother Farbe auf. Wird letztere Lösung nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so erhält man einen rothen, flockigen Niederschlag, der sich in Alkali mit rosenrother Farbe löst, und daraus durch Säuren wieder in braunrothen Flocken abgeschieden wird.

Wolle und Seide werden vom Dinitrooxyanthrachinon schön orange, Beizen gar nicht angefärbt.

Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Monoxyanthrachinon wird stets ein Theil der entstandenen Nitroverbindung zu Phtalsäure oxydirt. Letztere findet sich in dem Filtrat jenes Antheils der Verbindung, welchen man durch Eingiessen der Mutterlaugen in Wasser erhält, und krystallisirt aus der eingeengten Lösung in vierseitigen Blättchen, welche bei 191° C. unter Wasserabgabe schmelzen. Beim Sublimiren lieferten sie die charakteristischen Nadeln des Phtalsäureanhydrids, deren Schmelzpunkt bei 128° C. lag, und mit welchen schliesslich noch die Fluoresceïn-Reaction ausgeführt wurde.

Um die Bildung von Phtalsäure möglichst zu vermeiden, habe ich ein milderes, weniger oxydirend wirkendes Nitrirungsagens, als die rauchende Salpetersäure anzuwenden gesucht, und zu diesem Zwecke die sogenannten salpetrigen Dämpfe, wie sie durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Salpetersäure erhalten werden, benutzt.

Nachdem das Monoxyanthrachinon in Eisessig gelöst, wurde so lange in die heisse Lösung ein kräftiger Strom der rothen Dämpfe eingeleitet, bis sich diese grün gefärbt hatte, und eine reichliche Ausscheidung von Krystallen erfolgt war.

Das so gewonnene Produkt zeigt alle Eigenschaften des Dinitrooxyanthrachinons, mit welchem es sich auch in Schmelzpunkt und Zusammensetzung identisch erweist.[1]) Beim Arbeiten nach dieser Methode erzielt man 76% der theoretischen Ausbeute, während die Nitrirung mit rauchender Salpetersäure nur 51% liefert.

Da beim Eintragen von Diacetylalizarin in rauchende Salpetersäure sich ein anderes Nitroalizarin, als bei der Einwirkung von salpetrigen Dämpfen auf freies Alizarin bildet, so durfte ich hoffen, in analoger Weise von dem Acetylmonoxyanthrachinon zu einem Isomeren des Dinitrooxyanthrachinons zu gelangen. Allein der Versuch lehrte, dass auch in diesem Fall sich nur der schon beschriebene Körper bildet.

[1]) Dieselbe Reaktion scheint auch v. Perger (Journ. f. pr. Chem. N. F. 18, 159) bereits studirt zu haben. Die von ihm dabei erhaltene Verbindung spricht er als Nitromonoxyanthrachinon an, ohne dafür jedoch analytische Belege beizubringen. Der Beschreibung nach liegt hier vermuthlich das noch unreine Dinitrooxyanthrachinon vor.

Das Dinitrooxyanthrachinon besitzt den Charakter einer Säure und zersetzt Carbonate und Acetate; seine Salze sind gefärbt und krystallisiren meist in Nadeln oder Blättchen mit metallischem Glanze; beim Erhitzen verpuffen sie alle mehr oder minder stark; durch Säuren wird aus ihnen das Dinitrooxyanthrachinon in Gestalt weisser verfilzter Nadeln abgeschieden.

Dinitrooxyanthrachinonkalium:

$C_{14}H_5(NO_2)_2O_2(OK)$.

Es wird erhalten durch Suspendiren der Säure in Wasser und Kochen mit essigsaurem Kali. Das Salz bildet rothe Blättchen, die einen goldigen Schimmer besitzen. Beim Erwärmen wird es, ohne dass Gewichtsveränderung eintritt, tief karmoisinroth, beim Erkalten nimmt es wieder die ursprüngliche Farbe an; bei stärkerem Erhitzen verpufft es. Es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt wasserfrei.

Zur Kaliumbestimmung wurde das Salz im Platintiegel erst mit etwas Schwefelsäure zersetzt und dann geglüht.

0,2372 gr. Substanz gaben 0,0595 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,0026 gr. Ka.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2O_2(OK)$:	Gefunden:
K 11,08 %.	11,26.

Das auf die gleiche Weise gewonnene Natronsalz bildet leicht lösliche orangefarbene Nadeln.

Dinitrooxyanthrachinonsilber:

$C_{14}H_5(NO_2)_2O_2(OAg)$

stellt man dar durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mittelst salpetersauren Silbers.

Es bildet rothe, metallisch glänzende, in Wasser

schwer lösliche Nadeln, welche kein Krystallwasser besitzen, und beim Erhitzen sehr stark verpuffen.

Zur Analyse wurde desshalb in heissem Wasser gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt, von dem sich ausscheidenden Dinitrooxyanthrachinon abfiltrirt und im Filtrat das Silber bestimmt.

0,4345 gr. Substanz gaben 0,1405 gr. AgCl, entsprechend 0,1063 gr. Ag.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2O_2(OAg)$:	Gefunden:
Ag 24,49 %.	24,47.

Dinitrooxyanthrachinonkupfer:

$[C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O]_2Cu + 2[H_2O]$

wird erhalten durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol in Form von schwer löslichen ockerfarbenen Nadeln. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die beim Trocknen auf 160° C. entweichen, wobei sich die Substanz dunkelrothbraun färbt.

0,3578 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 160° C. 0,0178 gr. H_2O.

Das Filtrat ihrer in ähnlicher Weise, wie beim Silbersalz, behandelten Lösung lieferte 0,0400 gr. Cu_2S, entsprechend 0,0319 gr. Cu.

Berechnet für $[C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O]_2Cu + 2[H_2O]$:	Gefunden:
H_2O 4,96 %	4,98
Cu 8,74 „.	8,92.

Dinitrooxyanthrachinonmagnesium:

$[C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O]_2Mg + 5[H_2O]$.

Durch Kochen des Kaliumsalzes mit essigsaurer Magnesia dargestellt, bildet es sehr leicht lösliche, orange-

farbene Nadeln, die sich beim Erhitzen blutroth färben, beim Stehen an der Luft ihre Farbe wieder annehmen, und fünf Moleküle Krystallwasser aufweisen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,1993 gr. lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 170° C. 0,0250 gr. H_2O.

II. 0,2100 gr. wasserfreie Substanz gaben 0,0385 gr. $MgSO_4$ entsprechend 0,0077 gr. Mg.

Berechnet für		Gefunden:
$[C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O]_2Mg + 5\,[H_2O]$:		
H_2O	12,16%	12,54
Mg (im wasserfreien Salz)	3,69 „.	3,66.

Das Ammoniumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet orangegelbe, goldglänzende Blättchen.

Kalium-, Natrium- wie Ammoniumsalz lassen sich auch leicht auf direktem Wege erhalten.

Das Monoxyanthrachinon liefert Säure- und Alkyl-Derivate, welche sich in Bezug auf Verseifbarkeit durch Alkalien jenen des Phenols vollkommen anschliessen. Es schien daher von Interesse zu erfahren, in wie weit dieses Verhalten bei den entsprechenden Verbindungen des Dinitrooxyanthrachinons durch die Gegenwart der Nitrogruppen modificirt würde. Zu diesem Zwecke wurden Acetyl- und Aethyl-Derivat dargestellt.

Acetyldinitrooxyanthrachinon.

Man erhält diese Verbindung am besten durch dreistündiges Erhitzen von Dinitrooxyanthrachinon mit Essig-

säureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° C. Beim Erkalten erstarrt der Röhreninhalt zu einem Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren mit Essigsäureanhydrid fast farblose, derbe Blättchen liefert. Diese schmelzen bei 194 bis 195° C. klar und ohne Zersetzung, fangen aber schon bei 189° C. an weich zu werden. Erhitzt man über den Schmelzpunkt, so zersetzt sich die Verbindung unter Schwarzfärbung und Gasentwickelung.

Auch bei längerem Aufbewahren scheint sie einer theilweisen Zersetzung zu unterliegen; sie färbt sich gelb und beim Oeffnen der Gefässe ist ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrzunehmen.

Ueber die Zusammensetzung konnte nur eine Stickstoffbestimmung Aufschluss geben, da im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt Acetylverbindung und Dinitrooxyanthrachinon nur wenig von einander abweichen.

0,2240 gr. Substanz gaben 15,1 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 16° C. und einem Barometerstand von 750 mm., entsprechend 17,341 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O(C_2H_3O)$:	Gefunden:
N 7,86%.	7,74.

In verdünnter, wie in concentrirter Natronlauge ist das Acetyldinitrooxyanthrachinon in der Kälte unlöslich; beim Kochen zersetzt es sich leicht unter Rothfärbung, und erleidet unter der weiteren Einwirkung des Alkalis eine ähnliche Veränderung, wie die gleich zu besprechende Aethylverbindung.

Dinitrooxyanthrachinonaethylaether.

Dinitrooxyanthrachinonsilber wird mit der zwei bis dreifachen Menge Jodaethyl übergossen. Die Reaktion tritt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Erwärmung und gleichzeitiger Entfärbung des Silbersalzes ein, man erhitzt jedoch zur Vollendung derselben noch kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodaethyls wird der Rückstand, bestehend in Jodsilber und dem gebildeten Aether, mit kochendem absolutem Alkohol extrahirt. Man erhält alsdann den Aether in Gestalt feiner Nädelchen oder Blättchen von hellgelber Farbe. Er schmilzt bei 158° C.

0,3580 gr. Substanz gaben 0,7385 gr. CO_2, entsprechend 0,2014 gr. C, und 0,0925 gr. H_2O, entsprechend 0,0103 gr. H.

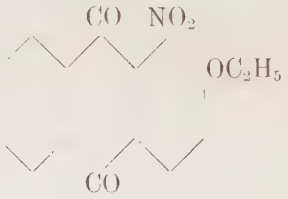
Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)_2O_2O(C_2H_5)$:	Gefunden:
C 56,14%	56,25
H 2,92 —.	2,84.

Von verdünnter Natronlauge wird er schwer angegriffen, ebenso von Sodalösung; kochende concentrirte Natronlauge zersetzt ihn, zunächst unter Rothfärbung; bei anhaltendem Kochen aber erhält man eine purpurfarbene Lösung, aus welcher Säuren goldgelbe Flocken eines Körpers fällen, von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

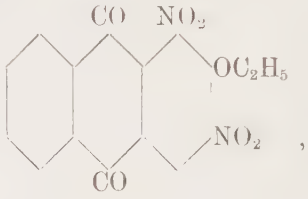
Aehnlich, wie im Phenetol, zeichnet sich im Monoxyanthrachinonaethylaether die aetherbildende Gruppe durch ihre Beständigkeit Alkalien gegenüber aus. Während

diese Eigenschaft aber im Phenetol schon durch die Gegenwart einer Nitrogruppe aufgehoben wird, zeigt sich der Nitrooxyanthrachinonaethylaether noch beständig [1]), und erst im Dinitrooxyanthrachinonaethylaether erweist sich die Oxaethylgruppe ersetzbar.

Da nun nach Liebermann und Hagen [2]) dem Nitrooxyanthrachinonaethylaether die Constitution:



zukommt, der von mir beschriebenen Verbindung, wie aus Weiterem hervorgehen wird, die Constitution:



so ist es jedenfalls wahrscheinlich, dass erst durch die Gegenwart der zum CO in der Meta-Stellung befindlichen Nitrogruppe die lockernde Wirkung auf das Oxaethyl ausgeübt wird.

[1]) Liebermann u. Hagen, Ber. deutsch. chem. Ges. XV. 1797.
[2]) Ebendaselbst, 1800.

Nitroamidooxyanthrachinon.

Dinitrooxyanthrachinon liefert, unter gewöhnlichen Bedingungen mit Ammoniak behandelt, wie schon oben erwähnt, ein Ammoniumsalz. Erhitzt man aber im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 189 bis 200° C. mit 10procentigem wässerigem Ammoniak, so ist der Vorgang wesentlich ein anderer. Die rothgelbe Lösung des Ammoniumsalzes ist verschwunden, und an ihrer Stelle befindet sich jetzt eine tiefrothe Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten reichlich Krystalle absetzen. Diese werden von der purpurrothen Mutterlauge getrennt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und in verdünnter Natronlauge, von der sie mit kirschrother Farbe aufgenommen werden, gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein rother, gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen sich zu lebhaft ziegelrothen bis zinnoberfarbenen Flocken zusammenballt. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in dunkel rothbraunen, metallisch glänzenden Nädelchen, welche unscharf bei 245° C. unter Zersetzung schmelzen.

Ihre Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

I. 0,1962 gr. Substanz gaben 0,4266 gr. CO_2, entsprechend 0,1163 gr. C, und 0,0556 gr. H_2O, entsprechend 0,0062 gr. H.

II. 0,2196 gr. Substanz gaben 18,1 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 755 mm., entsprechend 21,038 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5\binom{NO_2}{NH_2}O_2OH$:		Gefunden:
C	59,15 %	59,29
H	2,81 „	3,15
N	9,85 „.	9,58.

Beim Uebersättigen der Mutterlaugen mit Salzsäure scheiden sich nur noch wenige rothbraune Flocken aus, während grosse Mengen salpetriger Säure entweichen. Es ist somit nicht zu zweifeln, dass der Vorgang im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$C_{14}H_5(NO_2)_2O_2OH + NH_3 = HNO_2 + C_{14}H_5\begin{pmatrix}NO_2\\NH_2\end{pmatrix}O_2OH.$$

Das Nitroamidooxyanthrachinon ist in Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, und wird daraus in rothbraunen, metallisch glänzenden Nädelchen erhalten. Aether und Chloroform lösen es mit rothgelber Farbe, Anilin und Glycerin mit kirschrother.

In concentrirter Schwefelsäure ist es in der Kälte mit gelblichgrüner Farbe leicht löslich, und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

In Wasser suspendirt färbt es Wolle und Seide tief kirschroth an; die Farbe widersteht Seifenlösung, kann aber durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Faser wieder entzogen werden: Auch die Haut wird vorübergehend roth gefärbt.

Frisch gefällt, mit Barytwasser übergossen, bildet das Nitroamidooxyanthrachinon ein kirschrothes, schwer lösliches Salz.

Natrium-, Kalium-, Silber- und Kupfer-Salz lassen sich analog, wie jene des Dinitrooxyanthrachinons, darstellen, und bilden sämmtlich kirschrothe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen mit grünem Metallschimmer.

In Salzsäure ist das Nitroamidooxyanthrachinon unlöslich.

Wird es mit Natriumsulfhydrat gekocht, so entsteht eine königsblaue Lösung. Dasselbe ist der Fall, wenn die kirschrothe Lösung des Nitroamidooxyanthrachinons in Natronlauge mit Zinnchlorür behandelt wird. Säuren fällen alsdann purpurrothe Flocken, welche sich identisch

erweisen mit dem im Nachstehenden beschriebenen Reduktionsprodukt des Dinitrooxyanthrachinons, dem

Diamidooxyanthrachinon.

Die Reduktion des Dinitrooxyanthrachinons lässt sich in verschiedener Weise bewerkstelligen. Das von mir zuerst eingeschlagene Verfahren war folgendes: Dinitrooxyanthrachinon wurde in eine Natriumsulfhydratlösung vom sp. G. 1,06 eingetragen, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, nachdem sich alles mit blauer Farbe gelöst, rasch filtrirt. Nach dem Erkalten erstarrt auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung das Filtrat zu einem Brei des Natronsalzes, der filtrirt und gut abgesaugt wird. Man löst nochmals in möglichst wenig kaltem Wasser, fällt von Neuem mit Kochsalz und filtrirt. Der nach Zusatz von Säure zum Rückstand erhaltene tiefrothe, flockige Niederschlag wird nun anhaltend mit absolutem Alkohol gekocht. Durch diese Behandlung wird demselben ein Körper entzogen, der mit tiefrother Farbe in Lösung geht. Der grösste Theil jedoch bleibt ungelöst und bildet ziegelrothe Flocken, die beim Trocknen einen grünlichen Metallschimmer annehmen. Die alkoholische Lösung wird wiederholt eingeengt und von dem sich ausscheidenden Schwefel filtrirt. Alsdann wird vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wieder erwärmt und dann die Lösung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, die zuweilen als fast schwarze Nädelchen, zuweilen als braune Blättchen auftreten. Werden dieselben wieder in absolutem Alkohol gelöst, so erhält man aus dieser Lösung schön dunkelbraune metallglänzende Blättchen,

die im durchfallenden Licht granatroth erscheinen. Beim Erhitzen verkohlen sie ohne zu sublimiren.

Die Analyse zeigt, dass ein Diamidooxyanthrachinon vorliegt.

I. 0,2040 gr. Substanz gaben 0,4965 gr. CO_2, entsprechend 0,1354 gr. C, und 0,0795 gr. H_2O, entsprechend 0,0088 gr. H.

II. 0,2755 gr. Substanz gaben 25,6 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 765 mm., entsprechend 29,325 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5(NH_2)_2O_2OH$:	Gefunden:
C 66,14 %	66,37
H 3,93 „	4,33
N 11,02 „.	10,64.

Das Diamidooxyanthrachinon löst sich in Alkali mit rein königsblauer Farbe und wird durch Säuren in tiefrothen Flocken wieder ausgefällt. Letztere sind in reinem Wasser unlöslich; in salzsäurehaltigem lösen sie sich in geringer Menge auf und scheiden sich beim Erkalten in sehr kleinen verfilzten rothen Nädelchen aus. Auch in concentrirter kochender Salzsäure sind sie schwer löslich.

Der bei der Extraktion mit absolutem Alkohol zurückbleibende ziegelrothe Körper lässt sich nur sehr schwer von den letzten Antheilen Diamidooxyanthrachinons befreien. Seiner völligen Reinigung setzen sich auch in so fern grosse Schwierigkeiten entgegen, als ihm schon etwas zersetzte Substanz beigemengt scheint, und er von keinem der üblichen Lösungsmittel in beträchtlichen Mengen aufgenommen wird. In Alkalien löst er sich mit violetter, in Sodalösung mit purpur Farbe auf. Fällt man alsdann mit Säure und behandelt den gut ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag sehr lange mit kochendem Alkohol, so gelingt es, einen kleinen Theil

desselben in Lösung zu bringen. Durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade erhält man schliesslich aus der sehr concentrirten Lösung kleine braune Nädelchen, die sich in verdünnter Natronlauge mit violettrother Farbe lösen und durch Salzsäure aus dieser Lösung in ziegelrothen Flocken gefällt werden.

Die Stickstoffbestimmung deutet auf Nitroamidooxyanthrachinon.

0,1940 gr. Substanz gaben 17 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 23,5° C. und einem Barometerstand von 757,5 mm., entsprechend 18,937 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5\begin{pmatrix}NO_2\\NH_2\end{pmatrix}O_2OH$:	Gefunden:
N 9,85 %	9,76.

Ob dieses Nitroamidooxyanthrachinon mit jenem durch Einwirkung von Ammoniak erhaltenen Produkt identisch oder blos isomer ist, liess sich bei der geringen Menge von Substanz, welche mir zur Verfügung stand, nicht mehr entscheiden.

Ausschliesslich Diamidooxyanthrachinon erhält man, wenn man das Dinitrooxyanthrachinon in sehr verdünnter Kalilauge löst und zu der heissen Lösung eine eben solche von Zinnchlorür in Wasser giebt und kocht. Bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür fallen dunkelrothe Flocken, welche sich nach dem Auswaschen mit tiefblauer Farbe in Kalilauge lösen. Hat man die Nitroverbindung blos in der verdünnten Kalilauge suspendirt und fügt Zinnchlorür-Krystalle hinzu, so entstehen rothe Flocken eines Körpers, welcher sich in Kalilauge mit violetter Farbe löst. Von Neuem mit wässeriger Zinnchlorürlösung behandelt, werden auch sie alsdann von Alkali mit tiefblauer Farbe aufgenommen.

Auch mit Zinn und Eisessig liefert Dinitrooxyanthrachinon dasselbe Reduktionsprodukt.

Das so entstandene Diamidooxyanthrachinon ist jedoch stark zinnhaltig, wesshalb es mit kohlensaurem Natron aufgelöst und nach dem Filtriren nochmals gefällt werden muss.

Die Erkennung obiger Verhältnisse, die Erlangung nur einigermassen zureichender Mengen reiner Substanzen war mit solchem Aufwand an Zeit und Material verknüpft, dass ich von einer weiteren Verfolgung, wie sie speciell zur Aufklärung der Constitution des Diamido- resp. Dinitrooxyanthrachinons dienen konnte, absehen musste.

Die Lösung dieser Frage wurde jedoch dadurch eben so sicher erreicht, dass es mir gelang das Dinitrooxyanthrachinon überzuführen in

β-Nitroalizarin.

Gelegentlich der Verseifung des Dinitrooxyanthrachinonaethylaethers habe ich schon erwähnt, dass bei fortgesetzter Einwirkung des Alkalis die Reaktion weitergeht und sich ein Körper bildet, dessen purpurfarbene Lösung von Säuren in goldgelben Flocken gefällt wird.

Es lag nun nahe, diesen Vorgang an der freien Säure zu verfolgen, wobei es sich herausstellte, dass das Produkt der Reaktion in beiden Fällen das gleiche ist.

Dinitrooxyanthrachinon wurde in kochendem Wasser suspendirt und sehr wenig einer 20procentigen Natronlauge zugesetzt. Alsbald bildet sich eine tiefrothe Lösung des Natronsalzes, deren Farbe bei anhaltendem Kochen durch rothbraun in Purpur übergeht. Man er-

hitzt alsdann noch kurze Zeit, bis eine solche Concentration eingetreten ist, dass sich schon in der Wärme ein dunkelrothes Natronsalz flockig abscheidet. Dieses wird abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und der so erhaltene gelbe, flockige Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Mutterlaugen des Natronsalzes werden nun von Neuem eingedampft und wie vorher behandelt, bis sich kein Natronsalz mehr aus ihnen niederschlägt. Während des Eindampfens bemerkt man einen deutlichen Geruch nach Ammoniak; aus den Mutterlaugen aber entweichen beim Uebersättigen mit Salzsäure grosse Mengen salpetriger Säure.

Baryt- und Kalkwasser wirken auf Dinitrooxyanthrachinon ebenso wie Natronlauge ein, nur dass in diesem Falle die unlöslichen Baryt- resp. Kalklacke gebildet werden.

Beim Umkrystallisiren des neuen Körpers aus Eisessig scheidet sich zuerst etwas Harz ab, von dem durch Filtriren getrennt werden muss. Alsdann erhält man ihn in schönen, orangegelben, glänzenden Nadeln und Blättchen. Zuweilen erscheint er auch in dunkelbraunen, oft auch blauschwarzen, derben Krystallen, die jedoch durch nochmaliges Umkrystallisiren in die vorige Form übergehen.

Die Vermuthung, dass durch die Einwirkung der Natronlauge eine Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, dass sich also ein Nitrodioxyanthrachinon bildet, und die Reaktion sich hauptsächlich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:

$$C_{14}H_5(NO_2)_2O_2OH + NaOH = C_{14}H_5(NO_2)O_2(OH)_2 + NaNO_2,$$

wird durch das Resultat der Analyse bestätigt.

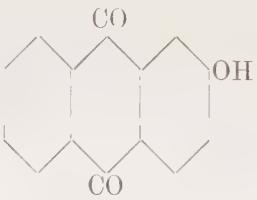
I. 0,2445 gr. Substanz gaben 0,5300 gr. CO_2, entsprechend 0,1445 gr. C., und 0,0605 gr. H_2O, entsprechend 0,0067 gr. H.

II. 0,2870 gr. Substanz gaben 11,5 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 17,5° C. und einem Barometerstand von 767,4 mm., entsprechend 13,375 mgr. Stickstoff bei 0° C. und normalem Druck.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)O_2(OH)_2$:		Gefunden:
C	58,94 %	59,11
H	2,45 „	2,75
N	4,91 „	4,66.

Gelang es das so entstandene Nitrodioxyanthrachinon zu identificiren, so war damit ein Schluss auf die Constitution des Dinitrooxyanthrachinons ermöglicht.

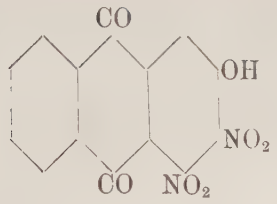
Berücksichtigt man nämlich, dass das Dinitrooxyanthrachinon unter der Einwirkung der Salpetersäure Phtalsäure liefert — ein Umstand, der zur Annahme beider Nitrogruppen im hydroxylirten Benzolkern berechtigt — dass ferner Liebermann und Dehnst[1]) für das Monoxyanthrachinon die Constitution:



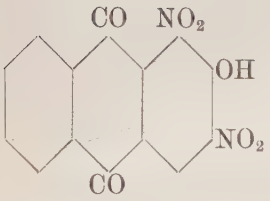
sehr wahrscheinlich gemacht haben, so kommt für das Dinitrooxyanthrachinon eine der drei folgenden Formeln in Betracht:

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 1597.

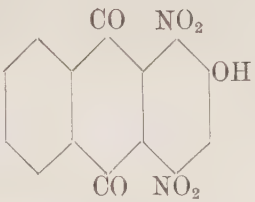
a)



b)

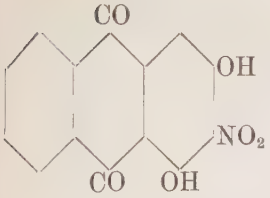


c)

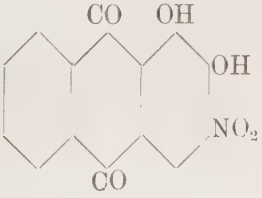


während die Constitution des aus ihm nach obigem Vorgang erhaltenen Körpers durch eine der nachstehenden Formeln ausgedrückt werden muss:

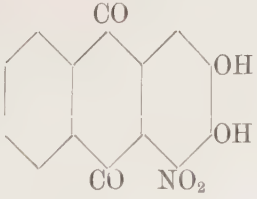
I.



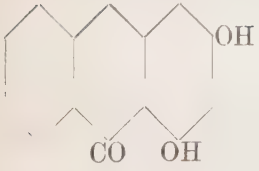
III.



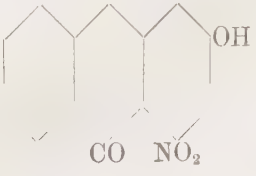
II.



IV.



V.



Die Verbindungen der Formel I und IV, welche sich vom Xanthopurpurin ableiten, desgleichen diejenige der Formel II, welche ein Derivat eines bisher noch ausstehenden Dioxyanthrachinons vorstellt, sind noch nicht bekannt; die durch Formel III und V angedeuteten Körper hingegen existiren. — Durch Eintragen von Diacetylalizarin in concentrirte Salpetersäure erhielt Perkin [1]) ein bei 194 bis 196° C. schmelzendes Nitroalizarin, dessen Constitution der Formel V entsprechen muss, da sich sein Amidoderivat leicht in Purpurin überführen liess.

Von diesem erweist sich das Nitrodioxyanthrachinon total verschieden.

Es schmilzt bei 244° C. unter Gasentwickelung.

Thonerdebeizen färbt es orange, Eisenbeizen rothviolett an.

Alkoholisches Bleiacetat bringt in der alkoholischen Lösung einen rothen Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine rothe Färbung hervor.

Baryt- und Kalkwasser geben braunrothe, unlösliche Lacke.

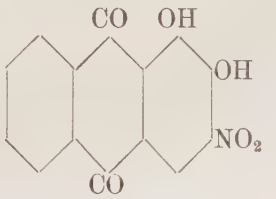
Das Kalisalz und das Natronsalz sind mit purpurrother Farbe in Wasser löslich.

Diese Eigenschaften befinden sich in vollkommenster Uebereinstimmung mit denen eines von Rosenstiehl [2]) und Caro [3]) aufgefundenen, von Schunk und Roemer [4]) erst näher charakterisirten Nitroalizarins.

Es konnte demnach über die Identität des von mir erhaltenen Nitrodioxyanthrachinons mit diesem, von Schunk und Roemer dem Perkin'schen gegenüber als β-Derivat bezeichneten, Nitroalizarin kein Zweifel mehr obwalten.

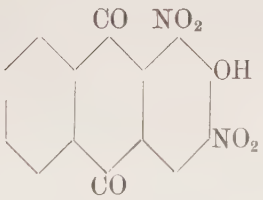
[1]) Journ. Chem. Soc. 1876, II, 578.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. IX, 1036, 1132.
[3]) Ebendaselbst X, 1760.
[4]) Ebendaselbst XII, 583.

Aus dem vom β-Nitroalizarin abstammenden Amidoalizarin hat Dr. Roemer, einer gefälligen Privatmittheilung nach, eine Aethenylverbindung erhalten, woraus er auf die benachbarte Stellung der Nitrogruppe zu einer der Hydroxylgruppen im Nitroalizarin schliesst. Das Nitroalizarin besitzt demnach die durch Formel III vorausgesehene Constitution:



,

und demnach muss dem Dinitrooxyanthrachinon die Formel:



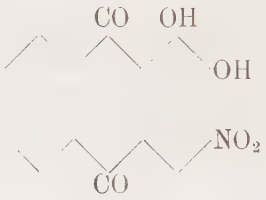
zuertheilt werden.

Die wesentlichsten Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche dürften in folgenden Sätzen ihre Zusammenstellung finden:

1) Zur Darstellung grösserer Mengen Monoxyanthrachinon empfiehlt sich das in Obigem geschilderte Verfahren.

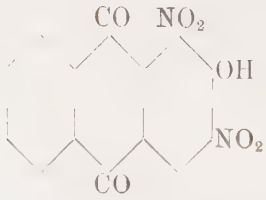
2) Das Monoxyanthrachinon liefert unter den erwähnten Nitrirungsbedingungen, abweichend vom Alizarin, stets ein und dasselbe Nitroprodukt.

3) Das Dinitrooxyanthrachinon lässt sich in ¸-Nitroalizarin überführen, und damit ist eine weitere Stütze für die Constitution:



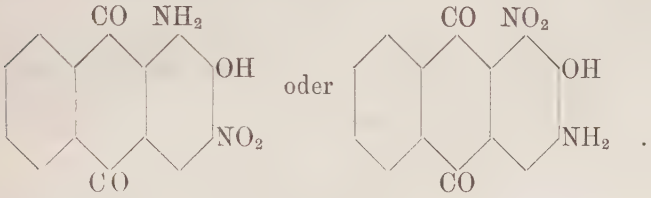
des Letzteren geliefert.

4) Die Constitution des Dinitrooxyanthrachinons ist:



5) Die Reduktionsprodukte des Dinitrooxyanthrachinons sind Nitroamido- und Diamidooxyanthrachinon. [1])

6) Dem durch Ammoniak aus Dinitrooxyanthrachinon erhaltenen Produkt kommt eine der folgenden Formeln zu:



[1]) Die Ueberführung des Diamidooxyanthrachinons in das Trihydroxylderivat dürfte über die Berechtigung der noch etwas unsicheren Constitutionsformel des Anthragallols entscheiden.

II. Reduktionsprodukte des Monoxyanthrachinons.

Die gegenwärtig gebräuchliche Constitutionsformel des Anthracens lässt eine Reihe von Hydroxylderivaten theoretisch voraussehen, von denen im Vergleich zu den entsprechenden Hydroxylverbindungen des Anthrachinons nur erst wenige bekannt sind. — Für die Auffindung derartiger Verbindungen ist die Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate von Wichtigkeit gewesen, um so mehr, als man hierbei von Körpern ausging, die zum Theil ihren Stellungsverhältnissen nach bekannt waren. Die mannigfachen Resultate dieser Untersuchungen, welche Liebermann in Gemeinschaft mit seinen Schülern [1]) ausgeführt hat, erlangen dadurch ein allgemeineres Interesse, dass die daraus gefolgerten Schlüsse noch von anderer Seite her ihre Bestätigung finden, durch Arbeiten Baeyer's [2]), der von den Phtaleïnen aus zu Körpern derselben Klasse gelangte.

Monohydroxylirte Verbindungen des Anthracens sind der Theorie nach drei möglich; von diesen wollte schon Linke [3]) im Jahre 1875 zwei erhalten haben durch Verschmelzen zweier isomeren Anthracenmonosulfonsäuren mit Kali.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 1—121.
[2]) Ebendaselbst 202, 36.
[3]) Journ. f. pr. Chem. N. F. 11, 22.

Da es jedoch Liebermann und Boeck[1]) beim Wiederholen dieser Versuche in keiner Weise gelingen wollte, die von Linke beschriebenen Verbindungen aufzufinden, sie vielmehr zeigten, dass beim Arbeiten nach Linke's Vorschrift aus reinem Anthracen nur zwei isomere Anthracendisulfonsäuren erhalten werden — da auch weiterhin[2]) der Vergleich der aus der Anthrachinonmonosulfonsäure erhaltenen Anthracenmonosulfonsäure ein durchaus negatives Resultat ergab, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die „Anthrole" Linke's ihren Ursprung von Verunreinigungen des Anthracens herleiten.

Als erstes hydroxylirtes Derivat des Anthracens muss daher das von Liebermann und Topf[3]) aufgefundene Anthranol bezeichnet werden, welches sie durch Reduktion des Anthrachinons mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhielten. Seiner Zusammensetzung und Entstehungsweise nach konnte diesem Körper nur eine der folgenden Constitutionsformeln beigelegt werden:

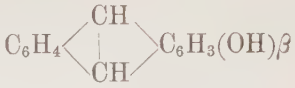
I. II.

Die Darstellung des Acetylanthrols, welches bei der Oxydation in Anthrachinon übergeht, entschied für Formel II.

Zu einem der beiden im Benzolkern hydroxylirten Isomeren des Anthranols gelangten Liebermann und Hoermann[4]) von der Anthrachinonmonosulfonsäure aus, indem sie diese mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor reducirten und die entstandene Anthracenmonosulfon-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. XI, 1610, 1613; XII, 182.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 54.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. IX, 1201.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. XII, 189, 589.

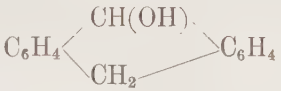
säure mit Kali verschmolzen. Auch hier war es wieder die Oxydation des Acetylderivats, welche die Constitution des neuen Körpers, des Anthrols, erschloss; das Acetylanthrol liefert bei der Oxydation Acetylmonoxyanthrachinon, wesshalb dem Anthrol selber die Constitution:



zukommen muss.

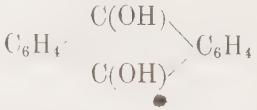
Das andere, dem Erythrooxyanthrachinon entsprechende Isomere ist zur Zeit noch unbekannt.

Durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak erhielt v. Perger [1]) ein hydrirtes Oxyanthracen, das Dihydroanthranol, dem er die Constitution:



zuschreibt.

Das durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkali entstehende Oxanthranol oder Anthrahydrochinon [2]) gehört wahrscheinlich schon zu den Dioxyanthracenen und würde demgemäss



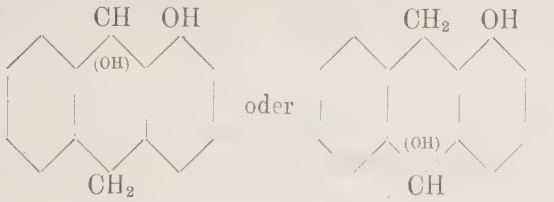
zu formuliren sein.

Von Dioxyanthracenen sind mit Sicherheit bekannt das Chrysazol, das Rufol und in neuester Zeit das Flavol. Die beiden ersteren sind von Liebermann und Boeck [3]) aus den von ihnen isolirten zwei isomeren Anthracendisulfonsäuren dargestellt, und entsprechen in ihrer Con-

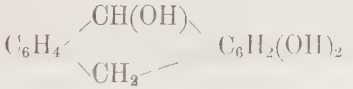
[1]) Journ. f. pr. Chem. N. F. 23, 137.
[2]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 212, 119.
[3]) l. c.

stitution dem Chrysazin und dem Anthrarufin. Das Flavol von Schüler[1]), aus der von der Anthrachinon-α-disulfonsäure stammenden Anthracendisulfonsäure dargestellt, entspricht der Anthraflavinsäure.

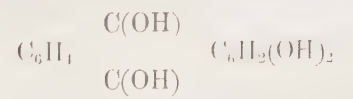
Als hydrirtes Dioxyderivat erweist sich das von Liebermann und Giesel[2]) entdeckte Oxyhydroanthranol, welches aus dem Chinizarin bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor entsteht. Bei der Oxydation liefert es Erythrooxyanthrachinon, wesshalb seine Constitution durch eine der beiden folgenden Formeln veranschaulicht wird:



Bei einer etwas länger fortgesetzten Reduktion lieferte Chinizarin auch das hydrirte Trioxyanthracen, das Hydrochinizarol:



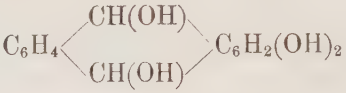
während bei kurzem Erhitzen mit einer schwächeren Jodwasserstoffsäure sich das Tetraoxyanthracen, das Chinizarinhydrür:



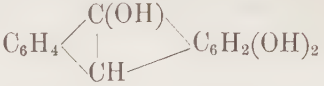
bildete.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 1807.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 15.

Ein hydrirtes Tetraoxyanthracen:

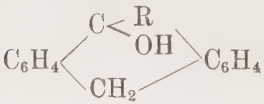
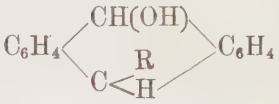


ist sehr wahrscheinlich das von Roemer [1]) bei der Reduktion des Alizarins erhaltene Zwischenprodukt, welches durch Einwirkung von Salzsäure unter Wasserabspaltung in ein Trioxyanthracen, das Desoxyalizarin:



übergeht.

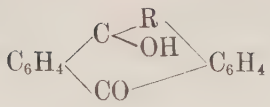
Von weiteren hydroxylirten Derivaten des Anthracens sind nur noch die Alkylhydroanthranole [2]) zu nennen, Körper, deren Constitution durch die Formel:

 oder 

gegeben ist. Mit dem obenerwähnten Hydroanthranol Perger's theilen sie die Eigenschaft, leicht Wasser abzuspalten und in die betreffenden Kohlenwasserstoffe überzugehen.

Sie entstehen durch eine gewisse Modifikation [3]) desjenigen Verfahrens, welches sonst bei der Reduktion des Anthrachinons in Gegenwart von Halogenalkyl zu den Alkyloxanthranolen [4]):

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 1043.
[2]) Liebermann und Tobias, Ann. Chem. Pharm. 212, 100.
[3]) Ebendaselbst, 101.
[4]) Liebermann und Landshoff, Ebendaselbst, 73.



führt.

Letztere befinden sich auf der Grenze zwischen Anthracen und Anthrachinonderivaten, lassen sich aber sehr leicht nach der v. Perger'schen Reduktionsmethode [1]) in die Alkylhydroanthranole überführen.

Dies waren im Wesentlichen die Resultate, welche vorlagen, als Herr Prof. Liebermann mich aufforderte, die Reduktion am Monoxyanthrachinon vorzunehmen.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob der reducirende Einfluss, welchen das Gemisch von Zinkstaub und Ammoniak auf Anthrachinon und die Alkyloxanthranole ausübt, auch bei den Oxyanthrachinonen bis zu demselben Stadium verläuft.

Gleichzeitig sollte auch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor studirt werden, da sich erwarten liess, auf diesem Wege zunächst einem Isomeren des Oxyhydroanthranols zu begegnen, während die genügend weit getriebene Reduktion zum Anthrol führen konnte.

Oxyanthranol.

Unter Beibehaltung der für das Anthrachinon von v. Perger ermittelten Verhältnisse gelingt es ungemein leicht, das Monoxyanthrachinon mit Zinkstaub und

[1]) v. Perger, l. c.

Ammoniak zu reduciren. Nur in Betreff der Zeitdauer traf ich eine Abänderung, da sich herausstellte, dass auch bei kürzerer Einwirkung ein einheitliches Produkt zu erzielen ist.

5 gr. Monoxyanthrachinon wurden mit 10 gr. Zinkstaub, 40 ccm. käuflichen Ammoniaks und 25 ccm. Wasser in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade eine Stunde hindurch erhitzt. Die ursprünglich tief kirschrothe Lösung geht nach kurzer Zeit in eine hellgelbe, prächtig grün fluorescirende über, welche auch bei fortgesetztem Kochen unter Nachgeben von verdünntem Ammoniak sich nicht weiter zu verändern scheint. Sie wird rasch durch ein Faltenfilter in verdünnte, abgekühlte Salzsäure gegossen, wobei sich ein voluminöser aus feinen, gelblichweissen Nadeln bestehender Niederschlag ausscheidet. Ausgewaschen und getrocknet kann dieser in verschlossenen Gefässen beliebig lange vollkommen unverändert aufbewahrt werden.

Aus 5 gr. Monoxyanthrachinon wurden 3,5 gr. Reduktionsprodukt erhalten, also 74,78% der theoretischen Ausbeute.

In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Ligroin und in heissem Wasser. Die violette Fluorescenz der alkoholischen Lösung geht auf Zusatz von wenig Salzsäure in lichtblau, auf Zusatz von Ammoniak in hellgrün über.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit moosgrüner Farbe zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen verschwindet die Fluorescenz, die Lösung wird dunkel und scheidet beim Eintragen in Wasser blaugrüne, fast schwarze Flocken aus.

In Ammoniak löst sie sich, wie schon erwähnt, mit rothgelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; ebenso in Kali- und Natronlauge. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet die Fluorescenz und die Farbe der Lösung geht

in rothbraun über. Säuren fällen alsdann grüne Flocken. — Auch beim Kochen tritt dieselbe Erscheinung auf, nur dass dann von Säuren dunkelbraune Flocken gefällt werden.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus kaltem Alkohol umkrystallisirt. Bei ihrer ausserordentlich leichten Löslichkeit ist man genöthigt, in möglichst concentrirten Lösungen zu arbeiten und durch vorsichtigen Wasserzusatz die Krystallisation einzuleiten.

Man erhält alsdann weisse Nädelchen, welche bei 206—207° C. schmelzen. [1])

I. 0,2195 gr. Substanz gaben 0,6420 gr. CO_2, entsprechend 0,1751 gr. C, und 0,0955 gr. H_2O, entsprechend 0,0106 gr. H.

II. 0,2590 gr. Substanz gaben 0,7595 gr. CO_2, entsprechend 0,2071 gr. C, und 0,1125 gr. H_2O, entsprechend 0,0125 gr. H.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$:	Gefunden:	
C 80,00%	79,76	79,98
H 4,76 „ .	4,83	4,82.

Es ist also bei der Reduktion dem Monoxyanthrachinon, unter gleichzeitiger Zufuhr von Wasserstoff, ein Sauerstoffatom entzogen worden, gemäss der Gleichung:

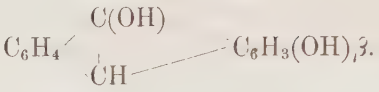
$$C_{14}H_8O_3 + 2\,H_2 = C_{14}H_{10}O_2 + H_2O.$$

Da die Reduktion in der $<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>$ Gruppe stattfindet, so sind für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ drei Formeln möglich;

[1]) Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse krystallinisch. Erhitzt man vorsichtig weiter, so erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche beim Erkalten gleichfalls erstarrt, sich jetzt aber in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe und tief indigoblauer Fluorescenz löst.

I. II.

III.



Die Acetylirung zeigt, dass der Verbindung nur die Formel III zukommen kann, und dass sie als Oxyderivat des Anthranols aufzufassen ist.

Diacetyloxyanthranol.

Zur Acetylirung empfiehlt es sich, das mit Säure gefällte, trockene Oxyanthranol zu verwenden. Es wurden 2 gr. des Reduktionsproduktes mit 3 gr. entwässertem Natriumacetat und 14 gr. Essigsäureanhydrid fünfzehn Minuten im Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wurde mit Wasser versetzt, das unlösliche Produkt gewaschen, auf Porzellan abgesaugt und zweimal aus Eisessig, in welchem es leicht löslich, umkrystallisirt. Der Eisessig konnte, da die Acetylverbindung in Alkohol schwer löslich ist, mit letzterem ausgewaschen werden. So dargestellt, bildet die Verbindung blendend weisse, seidenartig glänzende Nadeln, die nach dem Trocknen bei 85—90° den Schmelzpunkt 155° C. besitzen.

Die Lösungen in Alkohol und Eisessig zeigen prächtig blaue Fluorescenz.

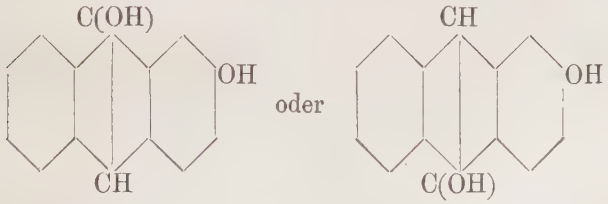
I. 0,1945 gr. Substanz gaben 0,5240 gr. CO_2, entsprechend 0,1429 gr. C, und 0,0840 gr. H_2O, entsprechend 0,0093 gr. H.

II. 0,2005 gr. Substanz gaben 0,5375 gr. CO_2, entsprechend 0,1466 gr. C, und 0,0945 gr. H_2O, entsprechend 0,0105 gr. H.

III. 0,2190 gr. Substanz gaben 0,5900 gr. CO_2, entsprechend 0,1609 gr. C, und 0,1020 gr. H_2O, entsprechend 0,0113 gr. H.

Berechnet für $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$:		Gefunden:		
C	73,47%	73,47	73,11	73,47
H	4,76 „	4,79	5,23	5,17.

Nach der hiermit bewiesenen Formel III muss dem Oxyanthranol entweder die Constitution:



zukommen.

Aus der Bildung des Oxyanthranols geht hervor, dass Zinkstaub und Ammoniak im Stande sind, auch andere Reduktionsstufen als die der Hydroanthranole zu liefern.

Oxyanthracen.

Die Reduktion des Monoxyanthrachinons mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor liefert gleichzeitig mehrere Produkte, deren Trennung und Reinigung ungemeine Schwierigkeiten bietet.

Der Verlauf der Reaktion ist ein verschiedener, je nach den Bedingungen, unter denen sie erfolgt.

5 gr. Monoxyanthrachinon wurden mit der fünffachen Menge rothen Phosphors und 50 gr. Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1,96 fünf Stunden lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. [1]) Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, rasch filtrirt und der Rückstand, bestehend aus rothem Phosphor und den Reduktionsprodukten, durch Wasser von der Jodwasserstoffsäure befreit. Durch anhaltendes Extrahiren mit Wasser [2]) wurde daraus ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 127—131° C. lag.

Bei der Isolirung dieser Verbindung war mir der eigenthümlich aromatische Geruch des verdampfenden Wassers aufgefallen; die Vermuthung, dass dies von einer sich verflüchtigenden Verbindung herrühre, fand ihre Bestätigung, als ich das Reduktionsprodukt in Wasser suspendirt mit überhitzten Wasserdämpfen behandelte. Es liess sich ein Körper übertreiben, der aus Alkohol in kleinen, weissen Blättchen krystallisirt, welche bei 96—99° C. schmelzen, deren Menge jedoch für eine weitere Untersuchung leider nicht ausreichte.

Die aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung krystallisirende Substanz zeigt den Schmelzpunkt 129—131° C.

In verdünntem Alkohol ist sie geradezu zerfliesslich: die Lösung zeigt violette Fluorescenz und wird auf Zusatz von Eisenchlorid nur etwas dunkler gefärbt.

In kaltem Ammoniak ist sie in frischgefälltem Zustande leicht löslich mit gelber Farbe und grüner Fluo-

[1]) Im Kühler setzen sich stets ziemliche Mengen Jodphosphonium an, für deren Zersetzung durch wenig Wasser gesorgt werden muss.

[2]) Nachdem mit Wasser vollständig erschöpft worden, lässt sich mit Alkohol noch immer etwas ausziehen; die Lösung ist aber nicht zum Krystallisiren zu bringen.

rescenz: von warmem Ammoniak wird sie auch nach dem Trocknen aufgenommen.

In Alkalien löst sie sich ebenso, und aus diesen Lösungen werden durch Salzsäure weisse Flocken gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Auf Zusatz der richtigen Menge überschüssiger Schwefelsäure zeigt sich bei mässigem Erwärmen eine schön blaue Färbung. Letztere Reaktion hat sie mit dem Anthrol Liebermann's und Hoermann's gemeinsam, mit dem sie wahrscheinlich auch identisch ist.

Die krystallisirte, trockene Substanz färbt sich an der Luft rosa, wobei sie oxydirt zu werden scheint.

Dies erklärt auch die nicht ganz scharfen Resultate der Analysen, deren eine mehr auf ein Oxyanthracenbihydrür stimmt.

I. 0,1400 gr. Substanz gaben 0,4395 gr. CO_2, entsprechend 0,1199 gr. C, und 0,0680 gr. H_2O, entsprechend 0,0075 gr. H.

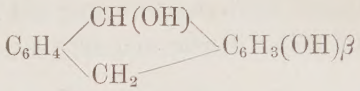
II. 0,2660 gr. Substanz gaben 0,8290 gr. CO_2, entsprechend 0,2261 gr. C, und 0,1515 gr. H_2O, entsprechend 0,0168 gr. H.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{14}H_{10}O$:	$C_{14}H_{12}O$:		
C	86,59%	85,71%	85,61	84,99
H	5,15 „ .	6,12 „ .	5,39	6,32.

Die Hoffnung, auf diesem Wege das Isomere vom Oxyhydroanthranol zu erhalten, hat sich also nicht bestätigt. Allerdings war dabei vorausgesetzt worden, dass es die so auffallende Beständigkeit[1]) desselben theilen würde. Bei einer Reduktion des Monoxyanthrachinons

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 23.

mit Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1,7 habe ich aber gefunden, dass sich neben dem oben beschriebenen Oxyanthranol schon Oxyanthracen bildet. Ich vermuthe daher, dass das gesuchte Oxyhydroanthranol:



nur als Zwischenprodukt entsteht, um alsbald durch Wasserabspaltung in Oxyanthracen überzugehen.

Anthracenhexahydrür.

Ueber das Oxyanthracen und sein Hydrür hinaus scheint die Reduktion des Monoxyanthrachinons im offenen Gefäss nur sehr schwer vor sich zu gehen.

Es wurden 8 gr. Monoxyanthrachinon mit 24 gr. rothem Phosphor und 100 gr. Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1,96 zwanzig Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtrirt, und der von der Jodwasserstoffsäure vollkommen befreite Rückstand anhaltend mit Wasserdämpfen behandelt, wodurch sich ungefähr 0,5 gr. eines Oeles übertreiben liessen, das in der Vorlage sofort zu weissen Blättchen erstarrte. Die Hauptmenge des Reduktionsproduktes liess sich jedoch dem rothen Phosphor nur mit Alkohol entziehen, in welchem es sich mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz löst. Beim Einengen der Lösung scheidet sich ein Oel aus, das durch Kochen mit Wasser nach dem Erkalten zu einem trocknen, spröden Harz erstarrt. Aus diesem einen einheitlichen Körper zu erlangen ist mir nicht geglückt.

Der mit Wasserdämpfen übergetriebene Körper besitzt einen eigenthümlichen, an Rosen erinnernden Geruch, der alsbald verschwindet, wenn man ihn aus Alkohol umkrystallisirt.

In Alkohol ist er sehr leicht löslich, und wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in blendend weissen Nädelchen, häufig auch Blättchen, erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 63° C.

Eigenschaften wie Analysen zeigen, dass Anthracenhexahydrür vorliegt.

I. 0,1670 gr. Substanz gaben 0,5565 gr. CO_2, entsprechend 0,1518 gr. C, und 0,1370 gr. H_2O, entsprechend 0,0152 gr. H.

II. 0,1730 gr. Substanz gaben 0,5770 gr. CO_2, entsprechend 0,1574 gr. C, und 0,1440 gr. H_2O, entsprechend 0,0160 gr. H.

Berechnet für $C_{14}H_{16}$:	Gefunden:	
C 91,30%	90,88	90,96
H 8,69 „ .	9,11	9,24.

Es ist bemerkenswerth, dass sich gleich der höchst hydrogenisirte Kohlenwasserstoff gebildet hat, da die geringe Ausbeute an Anthracenhexahydrür (nur 6,25% des angewandten Monoxyanthrachinons) zeigt, wie schwer hier, im Gegensatz zum Chinizarin, die Entziehung des Phenolsauerstoffes stattfindet.

Vorstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin angefangen und im hiesigen Universitäts-Laboratorium beendet.

Herrn Prof. Liebermann sage ich meinen Dank für das Interesse, das er meinen Arbeiten erwiesen; Herrn Prof. Claus bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet für die ausserordentliche Freundlichkeit mit der er mich durch Rath und That gefördert hat.